

**THERMALLY EXPANDABLE MICROCAPSULE EXCELLENT IN HEAT AND SOLVENT RESISTANCE**

Patent Number: JP9019635  
Publication date: 1997-01-21  
Inventor(s): YOKOMIZO TERUMASA; TANAKA KOSHI; NIINUMA KIKUO  
Applicant(s): MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP9019635  
Application Number: JP19960153855 19960614  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01J13/14; C08F2/44; C08F220/12; C08F220/42  
EC Classification:  
Equivalents: JP2894990B2

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain thermally expandable microcapsules more excellent in heat resistance than a conventional product, not causing foaming at  $\leq 140$  deg.C and excellent also in solvent resistance.

**SOLUTION:** A volatile inflating agent which becomes gas at a temp. below the softening point of a polymer is microencapsulated with the polymer produced from a compsn. contg.  $\geq 80$ wt.% nitrile monomer,  $\leq 20$ wt.% non-nitrile monomer and 0.1-1wt.% crosslinking agent to obtain the objective microcapsules. The softening point of the shell walls of the microcapsules is  $\geq 135$  deg.C and the microcapsules are expanded  $\geq 7$  times by heating at 160 deg.C for 1 min and  $\geq 3$  times by heating at 160 deg.C for 4 min.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2894990号

(45) 発行日 平成11年(1999) 5月24日

(24) 登録日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 13/04

B 0 1 J 13/02

A

13/02

C 0 8 J 9/18

C 0 8 J 9/18

B 0 1 J 13/02

L

発明の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-153855  
(62) 分割の表示 特願昭61-130602の分割  
(22) 出願日 昭和61年(1986) 6月4日  
  
(65) 公開番号 特開平9-19635  
(43) 公開日 平成9年(1997) 1月21日  
審査請求日 平成8年(1996) 6月14日  
審判番号 平10-5672  
審判請求日 平成10年(1998) 4月9日

(73) 特許権者 000188951  
松本油脂製菓株式会社  
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号  
(72) 発明者 横溝 輝正  
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松  
本油脂製菓株式会社内  
(72) 発明者 田中 耕嗣  
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松  
本油脂製菓株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

合議体

審判長 沼沢 幸雄

審判官 山田 充

審判官 野田 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性と耐溶剤性に優れた熱膨張性マイクロカプセル

1

(57) 【特許請求の範囲】

1. ニトリル系モノマー80重量%以上、非ニトリル系モノマー20重量%以下および架橋剤0.1~1重量%含有する成分から得られるポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化した熱膨張性マイクロカプセルにおいて、非ニトリル系モノマーがメタクリル酸エステル類およびアクリル酸エステル類からなる群から選択される1種または2種以上のモノマーであり、該ポリマーの軟化点

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【発明の属する技術分野】 本発明は熱膨張性マイクロカプセル、特に耐熱性と耐溶剤性に優れた熱膨張性マイクロカプセルに関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性ポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化して熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法は既知である(例えば特公昭42-26524号公報参照)。また、USP3,615,972号明細書には、ポリマーシェルの厚さが対象(均一)なマイクロカプセルを製造するのにアクリロニトリル系ポリマーでは約7~60重量%のビニリデンクロライドを共重合すること、ジビニルベンゼンなどの架橋剤を使用してポリマーシェルの溶融または流動粘度を増大させることが開示されている。

【0003】しかしながら、従来の方法によっては耐熱性と耐溶剤性に優れた熱膨張性マイクロカプセルを得ることはできなかった。本発明者らは先に、重合性不飽和結合を有するモノマーとしてアクリロニトリルを少なくとも15重量%用いるとマイクロカプセルの耐溶剤性が向上することを究明したが(特公昭60-21770号公報参照;この場合、アクリロニトリルの好適な使用量は該公報、第2頁、第4欄、第19行~第22行に記載のように、高々70重量%程度であり、それ以上の使用量は未反応アクリロニトリルの問題と相俟って全く意図されていなかった)、十分に満足すべきものではなく、しかも耐熱性が劣る(約80~130℃で発泡膨張し、高温・長時間で発泡倍率が低下する。)という点で改良の余地が残されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の製品に比べて耐熱性に優れ、140℃以下では発泡せず、しかも耐溶剤性にも優れている熱膨張性マイクロカプセルを提供せんとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、ニトリル系モノマー80重量%以上、非ニトリル系モノマー20重量%以下および架橋剤0.1~1重量%含有する成分から得られるポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化した熱膨張性マイクロカプセルであって、殻壁の軟化温度が135℃以上であり、かつ160℃1分の加熱における発泡倍率が7以上で、160℃4分の加熱における発泡倍率が3以上であることを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルに関する。

【0006】本発明に使用するニトリル系モノマーとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリル、 $\alpha$ -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルまたはこれらの任意の混合物等が例示されるが、アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルが特に好ましい。ニトリル系モノマーの使用量は80重量%以上、特に85~97重量%であり、80重量%未満では本発明の所期の目的を達成することはできない。

【0007】非ニトリル系モノマーとしてはメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類からなる群から選択される。これらの中メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチルが特に好ましい。非ニトリル系モノマーの使用量は20重量%以下、好ましくは15~3重量%である。

【0008】架橋剤としてはジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸1,3-ブチルグリコール、トリアリル

イソシアネート等が例示されるが、トリアクリルホルマールやトリメタクリル酸トリメチロールプロパン等の三官能性架橋剤が特に好ましい。架橋剤の使用量は0.1~1重量%、好ましくは0.2~0.5重量%である。

【0009】本発明に係わるマイクロカプセルの壁材は上記の成分にさらに所望により重合開始剤を適宜配合することによって調製される。好適な重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソブチルパーオキシカーボネート、 $\gamma$ -ブチルパーオキサイド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)等が例示される。

【0010】マイクロカプセル内に包含される揮発性膨張剤は上記の配合成分から調製されるポリマーの軟化点(一般的には約120~150℃)以下の温度でガス状になる物質であり、例えばプロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、メタンのハロゲン化物(塩化メチル、メチレンクロリド、 $CCl_3F$ ,  $CCl_2F_2$ 等)、テトラアルキルシラン(テトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン等)等の低沸点液体、加熱により熱分解してガス状になるAIBN等の化合物が挙げられるが、イソブタン、ノルマルブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、石油エーテル等の低沸点液体が特に好適である。

【0011】上記の壁材を用いて揮発性膨張剤をマイクロカプセル化する方法は特に限定的ではなく、常法に従えばよい。特に好適な方法は、例えば特公昭42-26524号公報に記載のようにして、重合性モノマーおよび架橋剤を揮発性膨張剤および重合開始剤と混合し、該混合物を適宜の乳化分散剤等を含む水性媒体中で懸濁重合させる方法である。懸濁重合をおこなう水性媒体の配合処方にも特に限定的ではないが、通常は無機の添加剤、例えばシリカ、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等のほかに有機添加剤、例えばジエタノールアミン-アジピン酸縮合物、ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ジオクチルスルホサクシネート、ソルビタンエステル等を脱イオン水に適宜配合し、酸を用いて系のpHを約3~4に調整する。

【0012】本発明の熱膨張性マイクロカプセルの粒径は通常約5~50ミクロン、特に約12~25ミクロンであり、また揮発性膨張剤の包含量は約10~20重量%、特に約13~17重量%である。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

#### 実施例 1

次の配合処方によって調製した油性混合物および水性混合物をホモミキサー(特殊機化工業株式会社製)を用いて加圧下(窒素2kg/m<sup>2</sup>、10000rpmで6

0秒間攪拌混合した後、窒素置換した加圧重合反応機  
(15L)内へ仕込み、加圧して(2kg/m<sup>2</sup>)、6 \*

\* 0℃で20時間反応させた。

#### 油性混合物

成分	重量部
アクリロニトリル	2450
メタクリル酸メチル	400
トリアクリルホルマール	9
n-ペンタン	550
アゾビスイソブチロニトリル	15

#### 水性混合物(pH3.2)

成分	重量部
脱イオン水	6300
シリカ分散液(固形分20%) <sup>1)</sup>	1080
重クロム酸カリ(2.5%水溶液)	30
ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物 <sup>2)</sup> (50%水溶液)	40
塩化ナトリウム	2200
塩酸	1.5

1) 日産化学株式会社製コロイダルシリカ

2) 酸価100mg KOH/g

【0014】得られた反応生成物を遠心分離機を用いる  
濾過と水洗処理に繰り返し付してケーキ状物とし(水分  
32%)、これを一昼夜風乾して本発明による熱膨張性  
マイクロカプセル(平均粒径約21.4ミクロン)を得  
た。

【0015】得られたマイクロカプセルの、各種の溶剤  
中に40℃で10日間浸漬した後の熱膨張性の良否を判  
定して、該マイクロカプセルの耐溶剤性を調べた。結※

※果を表1に示す。また、該マイクロカプセルの種々の加  
熱条件下における発泡倍率(塗膜厚比)を調べ、結果を  
表2に示す。

#### 【0016】実施例 2

次の配合処方によって油性混合物を調製する以外は実施  
例1と同様にして熱膨張性マイクロカプセル(平均粒径  
約18.7ミクロン)を製造した。

成分	重量部
アクリロニトリル	1900
メタクリロニトリル	900
メタクリル酸メチル	150
トリメタクリル酸トリメチロールプロパン	9
n-ペンタン	350
石油エーテル	200

【0017】得られたマイクロカプセルの耐溶剤性およ  
び耐熱性をそれぞれ以下の表1および表2に示す。

#### 【0018】実施例 3

成分	重量部
アクリロニトリル	1750
メタクリロニトリル	800
アクリル酸メチル	300
ジビニルベンゼン	10
n-ヘキサン	350
石油エーテル	200

【0019】得られたマイクロカプセルの耐溶剤性およ  
び耐熱性をそれぞれ以下の表1および表2に示す。

#### 【0020】比較例 1

成分	重量部
アクリロニトリル	900

☆ 次の配合処方によって油性混合物を調製する以外は実施  
例1と同様にして熱膨張性マイクロカプセル(平均粒径  
約23.2ミクロン)を製造した。

☆ 油性混合物を次の配合処方によって調製する以外は実施  
例1と同様にしてマイクロカプセル(平均粒径約20.  
5ミクロン)を製造した。

塩化ビニリデン	2100
ジビニルベンゼン	15
イソブタン	500

【0021】得られたマイクロカプセルの耐溶剤性および耐熱性をそれぞれ以下の表1および表2に示す。

\*油性混合物を次の配合処方によって調製する以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル（平均粒径約24.7ミクロン）を製造した。

【0022】比較例 2

\*

成分	重量部
アクリロニトリル	1700
メタクリル酸メチル	1300
ジビニルベンゼン	15
イソペンタン	350
石油エーテル	200

【0023】得られたマイクロカプセルの耐溶剤性および耐熱性をそれぞれ以下の表1および表2に示す。

\*油性混合物を次の配合処方によって調製する以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル（平均粒径22.5

【0024】比較例 3

\*

ミクロン）を調製した。

成分	重量部
アクリロニトリル	2400
塩化ビニリデン	600
ジビニルベンゼン	15
イソブタン	500

【0025】得られたマイクロカプセルの耐溶剤性および耐熱性をそれぞれ以下の表1および表2に示す。

★【0026】

★【表1】

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
耐 <sup>1)</sup> 溶剤性	ベンゼン	○	○	○	○	○	○
	メタノール	×	×	×	×	×	×
	IPA	○	○	○	○	○	○
	n-ヘキサン	○	○	○	○	○	○
	CHCl <sub>3</sub>	○	○	△	×	×	×
	スチレン	○	○	○	×	△	△
	DOP	○	○	○	△	△	△
	MEK	×	×	×	×	×	×
	酢酸エチル	○	○	△	×	×	△
殻壁の軟化温度 <sup>2)</sup>		140	150	135	80	120	110

1) 「○」、「△」および「×」はそれぞれ「ほとんど

熱膨張性が変化しないもの」、「熱膨張性が低下す

るもの」および「熱膨張しなくなるもの」を示す。

2) 1分間の加熱で膨張し始める温度(℃)。

【0027】

【表2】

加熱温度 (℃)	加熱時間 (分)	実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
120	1	—	—	—	4.8	2.5	1.0
	2	—	—	—	5.3	3.0	1.0
	3	—	—	—	5.1	3.5	1.1
	4	—	—	—	5.5	3.5	1.2
140	1	1.1	1.0	1.5	6.7	6.5	1.7
	2	1.3	1.0	3.5	7.3	8.1	2.2
	3	1.3	1.0	4.0	6.9	7.9	2.5
	4	1.5	1.2	2.5	6.3	7.2	2.3
160	1	7.3	7.5	8.0	3.2	7.0	2.5
	2	8.3	8.5	7.9	2.1	4.8	3.1
	3	8.7	8.8	6.3	1.1	2.3	2.6
	4	6.5	8.3	3.1	1.0	1.6	2.0
180	1	7.8	8.8	5.7	—	4.1	3.0
	2	6.5	7.5	4.6	—	2.6	2.5
	3	5.7	6.3	3.1	—	2.1	2.0
	4	4.8	6.3	2.7	—	1.8	1.5

【0028】

【発明の効果】本発明によって得られる熱膨張性マイクロカプセルは従来のこの種の製品に比べて耐熱性に優れ、140℃以下では発泡せず、しかも耐溶剤性にも優れているために、従来の製品では使用が困難であった分\*30

\*野（例えばポリ塩化ビニル、塩ビゾル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ゴム、熱可塑性樹脂、溶剤型バインダーなどと混合し、加熱発泡することにより軽量化、クッション性付与、剛性向上、発泡インキとするなどの分野）でも利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 新沼 喜久夫  
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松  
本油脂製薬株式会社内

(56)参考文献 特開 昭56-113338(JP, A)  
特公 昭58-42209(JP, B2)  
特公 昭53-45440(JP, B2)